

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-055514

(43)Date of publication of application : 27.02.1996

(51)Int.Cl.

H01B 1/00
B01J 2/00
C09J 9/02
H01B 1/20

(21)Application number : 05-316449

(71)Applicant : SHIN ETSU POLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 16.12.1993

(72)Inventor : YOSHIDA KAZUYOSHI

(54) CONDUCTIVE PARTICLE AND ANISOTROPIC CONDUCTIVE ADHESIVE USING IT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide conductive particles and anisotropic conductive adhesive placed between the terminals of two circuit base boards to stick these circuit base boards and also using the conductive particles capable of electrically connecting both terminals with high reliability.

CONSTITUTION: These conductive particles are composed of the combination of organic macromolecule material particles and/or metallic particles (but except in the case of the combination of the mutual metallic particles) having different diameters, and the ratio of the diameters between a particle (A) having a large particle diameter and a particle (B) having a small diameter is expressed as (A/B)=(10/1) to (100/1). Also B is fixed to the surface of A, and metal plating is applied before and/or after this fixing at least to the surface of the organic macromolecule material particle. The conductive particles are dispersed in insulating adhesive in this anisotropic conductive adhesive.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3420809

[Date of registration]

18.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-55514

(43)公開日 平成8年(1996)2月27日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01B 1/00		K 7244-5L		
		G 7244-5L		
B01J 2/00		B		
C09J 9/02	JAQ			
H01B 1/20		D		

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平5-316449

(22)出願日 平成5年(1993)12月16日

(71)出願人 000190116

信越ポリマー株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号

(72)発明者 吉田 一義

埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信

越ポリマー株式会社東京工場内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 導電性粒子およびこれを用いた異方導電接着剤

(57)【要約】

【目的】 本発明は導電性粒子および2つの回路基板間の端子間に載置し、これらの回路基板を接着すると共に、この両端子間を高い信頼性で電氣的に接続することができるこの導電性粒子を用いた異方導電接着剤の提供を目的とするものである。

【構成】 本発明の導電性粒子は粒径が相異なる有機高分子物質粒子および／または金属粒子の組合せ（ただし金属粒子同士の場合を除く）からなり、該粒径の大きいもの(A)と小さいもの(B)との径の比率が(A/B) = (10/1) ~ (100/1)であり、かつAの表面にBが固着され、少なくとも有機高分子物質粒子表面に固着前および／または固着後に金属メッキが施されてなることを特徴とするものであり、この異方導電接着剤はこの導電性粒子を絶縁性接着剤中に分散させてなることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒径が相異なる有機高分子物質粒子および／または金属粒子の組合せ（ただし金属粒子同士の場合を除く）からなり、該粒径の大きいもの（A）と小さいもの（B）との径の比率が $(A/B) = (10/1) \sim (100/1)$ であり、かつAの表面にBが固着され、少なくとも有機高分子物質粒子表面に固着前および／または固着後に金属メッキが施されてなることを特徴とする導電性粒子。

【請求項2】 請求項1記載の導電性粒子を絶縁性接着剤中に分散させてなる異方導電接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は導電性粒子およびこれを用いた異方導電接着剤、特に2つの回路基板間の端子間に載置し、これらの回路基板を接着するとともにその両端子間を電氣的に接続するために用いられる導電性粒子およびこれを用いた異方導電接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】導電性粒子は各種用途、例えば2つの回路基板間に電氣的導通を与えるため、絶縁性接着剤中に導電性粒子を分散した異方導電性接着剤に用いることが知られている。この導電性粒子としてはファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックやグラファイトなどのカーボン粒子、金、銀、銅、ニッケル、アルミニウムなどの金属粒子、表面を金属でメッキした有機高分子物質粒子などが例示される。

【0003】しかして、この導電性粒子はあまり低抵抗を必要としない箇所にはカーボン粒子が、低抵抗が必要とされる箇所には金属粒子が使用されているが、これらの粒子は硬度が大きいために熱圧着時の加熱、加圧による絶縁性接着剤の物性の変移量に容易に追従できず、接続後の種々の使用環境下において絶縁性接着剤の残存応力を受けて微視的に動き、部分的な導通不良、高抵抗値化などを生じさせるので、電氣的接続の信頼性に重大な影響を及ぼしている。したがって、これについては低硬度の有機高分子粒子を核とし、その表面に金属メッキを施した導電性粒子を使用するというも行なわれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このものは容易に変形するために、使用環境下での絶縁性接着剤の微視的な動きを吸収して導通不良、高抵抗値化を防ぐけれども、熱圧着された状態で回路基板と面接触すると、回路基板上の接触端子との接触圧力が点接触する高硬度のものをを用いたものよりも低くなり、より苛酷な使用環境下においては接触圧力の減少により電氣的接続の信頼性が不安定になるという問題点がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような不利、問題点を解決した導電性粒子およびこれを用いた異方導電接着剤に関するものであり、この導電性粒子は粒径が相異なる有機高分子物質粒子および／または金属粒子の組合せ（ただし金属粒子同士の場合を除く）からなり、該粒径の大きいもの（A）と小さいもの（B）との径の比率が $(A/B) = (10/1) \sim (100/1)$ であり、かつAの表面にBが固着され、少なくとも有機高分子物質粒子表面に固着前および／または固着後に金属メッキが施されてなることを特徴とするものであり、この異方導電接着剤はこの導電性粒子を絶縁性接着剤中に分散させてなることを特徴とするものである。

【0006】すなわち、本発明は種々の使用環境下においても、絶縁性接着剤などのマトリックス中に導電性粒子を分散配合したときに、この残存応力による微視的な動きを吸収することができると共に、異方導電接着剤として用いた場合に接続端子と導電性粒子とが点接触することにより接触圧力を高い状態に保つことができ、電氣的信頼性を大きく向上することのできる異方導電性接着剤を開発すべく種々検討した結果、この導電性粒子を粒径の異なる有機高分子物質粒子または有機高分子物質粒子と金属粒子とからなるものとし、この粒径の大きいもの（A）と小さいもの（B）との径の比率が $(A/B) = (10/1) \sim (100/1)$ のものとし、このAの表面にBを固着したものとしたところ、絶縁性接着剤の残存応力による微視的な動きが吸収され、接触点の面積を小さくすることで接触圧力が増大されるので、導電性粒子の接触状態に起因して、接触圧力が高いほど電氣的接続の信頼性が向上することを見出し、この粒径の大きいAと粒径の小さいBとの固着の構造およびこの材料などについて種々検討して本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

【0007】

【作用】本発明は導電性粒子およびこれを用いた異方導電接着剤に関するもので、この導電性粒子は粒径が相異なる有機高分子物質粒子および／または金属粒子の組合せ（ただし金属粒子同士の場合を除く）からなり、該粒径の大きいもの（A）と小さいもの（B）との径の比率が $(A/B) = (10/1) \sim (100/1)$ であり、かつAの表面にBが固着され、少なくとも有機高分子物質粒子表面に固着前および／または固着後に金属メッキが施されてなることを特徴とするものであり、この異方導電接着剤はこの導電性粒子を絶縁性接着剤中に分散させてなることを特徴とするものであるが、このものには種々の使用環境下での絶縁性接着剤の微視的な動きが吸収されるので導通不良、高抵抗値化が防止されるし、接続端子と導電性粒子との点接触で接触圧力が高い状態が保たれるので、電氣的接続の信頼性が高いものになるという有利性が与えられる。

【0008】本発明の導電性粒子を構成する粒子は有機高分子物質粒子および／または金属粒子（ただし金属粒子同士の組合せを除く）とされる。この有機高分子物質粒子はこれに長期にわたる信頼性、高温、高湿、低温などの各種環境下における安定性が望ましいものとされることから、化学的、熱的に安定なものとすることがよく、したがって融点が80℃以上、好ましくは120℃以上で、脆化温度が-40℃以下の樹脂、プラスチック、ゴムなどから作られたものとするのが好ましい。

【0009】なお、この有機高分子物質粒子はポリスチレン系、ポリアミド系、ポリアクリル系、ポリウレタン系、ポリアミド系、フェノール系、エポキシ系、ポリオレフィン系、ポリビニル系などの樹脂、またはこれらの共重合体、およびこれらのエラストマー樹脂や、イソブレン系、ブタジエン系などの合成ゴム、天然ゴムなどで作られたものとすればよいが、これは弾性率、成形性などの点から、ポリウレタン系、ポリアミド系、フェノール系の樹脂粒子が好ましいものとされる。また、この導電性粒子としての金属粒子としては、金、銀、プラチナなどの貴金属、パラジウム、ニッケル、銅などの金属類さらにはこれらの合金類（例えばリン青銅）などが例示される。

【0010】本発明の導電性粒子は粒径の異なる、粒径の大きい粒子と粒径の小さい粒子とからなるものとされるが、この粒径の大きいもの（A）と小さいもの（B）との粒径の比率（A/B）はこれが（10/1）未満では小なる粒子が有機高分子物質粒子であるときには接触状態が面接触に近くなり、大きい粒子が有機高分子物質粒子であるときには種々の環境下での接着剤などのマトリックスの微視的な動きに追従できなくなって導電性の信頼性に対する効果が薄くなりやすく、他方、これが（100/1）より大きいと、小さい粒子が種々の環境下で接着剤などのマトリックスの微視的な動きに追従できなくなり、導電性の信頼性が低下するし、大きい粒子が有機高分子物質粒子であるときは小さい粒子が大きい粒子に埋設して点接続しづらくなることもあるので、（10/1）以上（100/1）以下とすることが必要とされるが、この粒径の大きい粒子は粒径が5～50μmのものとし、粒径の小さい粒子は粒径が0.01～5μm程度のものとするのがよい。

【0011】本発明の導電性粒子はこの粒径の異なる大小2種の粒子を使用し、固着させるのであるが、これは粒径の大きい粒子の表面周囲に粒径の小さい粒子を圧力、衝撃、熱などの物理的外力による公知の装置によって固着させればよい。なお、この固着前または固着後に粒子の表面に金属メッキが施される場合（用いる粒子が金属粒子のときは金属メッキするか、しないかは任意）があり、これはその表面に金、銀、銅、パラジウム、ニッケルなどの従来、金属メッキに用いられている金属の1種または2種以上を単層または複層でメッキしたものとすればよいが、好ましくはその最上層を金やパラジウムなどの変質を起こしづらい金属としたものとするのがよい。

【0012】なお、この粒径の大きい粒子の表面周囲に粒径の小さい粒子を固着させた導電性粒子については、図1（a）に示したように粒径の大きい有機高分子物質1の上に粒径の小さい有機高分子物質粒子2を多数固着させ、この粒子2の表面に金属メッキ3を施したもの、図1（b）に示したように粒径の大きい高分子物質粒子4の上に金属メッキ5を施し、この表面上に粒径の小さい金属粒子6を多数固着させたものが例示される。

【0013】また、これは例えば図1（c）に示したように粒径の大きい金属粒子7の表面に粒径の小さい有機高分子物質粒子8を多数固着し、その表面に金属メッキ9を施したもの、図1（d）に示したように粒径が大きく、その表面に金属メッキ10を施した有機高分子物質粒子11の表面に、粒径が小さく、その表面に金属メッキ12を施した有機高分子物質粒子13を固着させたもの、さらには図1（e）に示したように粒径が大きい金属粒子14の表面に、粒径が小さく、かつその表面に金属メッキ15が施された有機高分子物質16が固着されたものが好ましく例示される。すなわち、本発明の導電性粒子はこれを構成する粒子の材質、粒径の大小、メッキを施す時期（固着前後）の条件により表1の通りになるが、これらのうちでは図示した態様のものがより好ましい。なお、本発明の導電性粒子は導電性付与剤として単独に用いたり、または各種プラスチック、ゴムに添加される。

【0014】

【表1】

5				6		
材質				金属メッキ メッキを施す	固着後に金属 メッキを施す	金属メッキを 施す必要が 必ずしもない
大 き い 粒 子 の 材 質	有 機 高 分 子 物 質	小 さ い 粒 子 の 材 質	有 機 物 高 分 子	○	○	-
			金 属	○	○	○
	金 属	小 さ い 粒 子 の 材 質	有 機 物 高 分 子	○	○	○
			金 属	-	-	-

(○は組合せ可を、-は組合せ不可を示す)

【0015】他方、異方導電接着剤を構成する絶縁性接着剤は公知のものでよく、これは加熱によって接着性を示すものであれば熱可塑性、熱硬化性のいずれでもよいが、これはエチレン-酢酸ビニル共重合体、カルボキシル変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-イソブチルアクリレート共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、スチレン-ブチレン-スチレン(SBS)共重合体、カルボキシル変性SBS共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン(SIS)共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン(SEBS)共重合体、マレイン酸変性SEBS共重合体、ポリブタジエンゴム、クロロプレンゴム(CR)、カルボキシル変性CR、スチレン-ブタジエンゴム、イソブチレン-イソプレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、カルボキシル変性NBR、エポキシ樹脂、シリコーンゴム(SR)などから選ばれる1種または2種以上の組合せにより得られるものを主剤として調製されたものとすればよい。

【0016】しかし、この絶縁性接着剤には上記した主剤に粘着付与剤としてのロジン、ロジン誘導体、テルペン樹脂、テルペン-フェノール共重合体、石油樹脂、クマロン-インデン樹脂、スチレン系樹脂、イソプレン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、フェノール樹脂などの1種または2種以上、および反応性助剤、架橋剤としてのフェノール樹脂、ポリオール類、イソシアネート類、メラミン樹脂、尿素樹脂、ウロトロピン類、アミン類、酸無水物、過酸化物、金属酸化物、トリフルオロ酢酸ク

ロム塩などの有機金属塩、チタン、ジルコニア、アルミニウムなどのアルコキシド、ジブチルすずジオキサイドなどの有機金属化合物、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルなどの光開始剤、アミン類、リン化合物、塩素化合物などの増感剤などを添加することは任意とされるし、これにはまた硬化剤、加硫剤、劣化防止剤、耐熱添加剤、熱伝導向上剤、軟化剤、着色剤、各種カップリング剤、金属不活性剤などを適宜添加してもよい。

【0017】なお、本発明の異方導電接着剤は接着、粘着成分が常温、無溶剤で固形状態あるいは高粘度液状の場合には、これを適当な溶剤に溶解して印刷、コーティング、スプレーなどの公知の方法で接続すべき電極上に直接塗布し、塗膜を形成して使用すればよいが、これはセパレーター上に形成したのち所望の寸法にカットし、これを接続電極上に転写して用いたり、また接着剤成分が液状である場合には接続作業時にこれを接続電極上に塗布して用いることもできる。

【0018】本発明の異方導電接着剤は前記した絶縁性接着剤中に上記した導電性粒子を常法にしたがって分散、好ましくは均一に分散することによって得られるが、この導電性粒子の配合量は、絶縁性接着剤に対する導電性粒子の配合量が多くなり過ぎるとこれが平面方向に連なって異方導電性を失いやすく、これが少なすぎると接続すべき電極上に導電性粒子が少なくなつて接続不良をきたしやすく、断線、高抵抗値化を招きやすいので、通常は絶縁性接着剤100容量部に対して0.1~30容量部、好ましくは1~15容量部とされる。

【0019】このようにして得られた本発明の異方導電接着剤は図2に示したように、導電性粒子17を絶縁性接着剤18の中に分散させた本発明の異方導電接着剤を例えばITOガラス基板20とフレキシブルプリント回路基板(FPC21)との間に設けることによって使用される。このものは一般に2つの相対抗する電極、電気回路基板上の電極群間に介在させ、一方の電極、電気回路基板上から加圧し、同時に加熱、あるいは光、電子線を照射して接着剤を活性化させ、2つの回路基板を異方導電接着剤で固定し、相対抗する電極群を導電性粒子を介して電気的に接続するのであるが、この回路基板としては具体的に表示パネルなどのガラス、LSIチップなどの金属、金属酸化物、あるいはポリイミド、ポリエステル樹脂などをベースとしたフレキシブルプリント回路基板などとされる。

【0020】しかし、これらの表面には-OH、-COOH、-C=O、-COOCH₃などの極性基が備えられているために、絶縁性接着剤にはこれに相当した官能基をもつことが望ましく、その溶解度パラメーターとしては8.5以上、特に9.0以上のものが好ましい。この溶解度パラメーターの調整に際してはアクリル樹脂、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、酢酸ビニル樹脂などを主剤とする接着剤、粘着剤ではベースポリマーが高い溶解度パラメーターをもっているものでこのままでよいが、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリスチレンなどのように低い溶解度パラメーターをもつ樹脂を主剤としたもの場合には前述したフェノール系などの粘着付与剤を加えて極性を相応させることがよい。

【0021】

【実施例】つぎに本発明の実施例、比較例をあげるが、例中における実験結果は、実施例および比較例で得られたフレキシブルプリント回路基板(FPC)を面積抵抗率30ΩのITOと140℃、30kg、12秒の条件でヒートシールし、-40℃、30分～85℃、30分を1サイクルとしてFPCの隣接電極間の抵抗値測定を行なうと共に、この熱衝撃試験1,000時間の抵抗値測定結果を示したものである。なお、実施例中の大きい粒子と小さい粒子との混合機中に投入した比率は100:70重量部である。

【0022】実施例1

平均粒径が15μmの6,12ナイロン樹脂粒子の表面に、平均粒径が1.2μmフェノール樹脂粒子を、粉体衝撃装置・ハイブリダイゼーションシステムNHS-O

〔(株)奈良機械製作所製〕を用いて処理時間2分、温度50℃、円盤回転数6,500回/分の条件で固着して得られた粒子表面にニッケルメッキを施し、さらにその表面に金メッキを行なって本発明の導電性粒子を製造した。

【0023】また、クロロプレンゴム(CR)100重量部、飽和ポリエステル樹脂10重量部、アルキルフェノール系粘着付与剤45重量部、テルペンフェノール系粘着付与剤15重量部、MgO5重量部およびZnO4重量部を

混合し、これをトルエンに溶解して粘着剤30重量%の絶縁性接着剤を製造し、この接着剤100容量部に対して上記の導電性粒子10容量部を加えて本発明の異方導電接着剤を製造した。

【0024】ついで厚さが25μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に、銀ペーストで0.3mmピッチの回路を形成したフレキシブルプリント回路基板(FPC)上に、乾燥後の膜厚が14μmとなるように上記の異方導電接着剤層を設けて異方導電接着剤付きFPCを作り、このものの抵抗値を測定したところ、後記した表2に示したとおりの結果が得られた。

【0025】実施例2

平均粒径が15μmのフェノール樹脂粒子の表面にニッケルメッキをし、さらにその表面に金メッキを行なったのち、この表面に平均粒径が1.2μmのニッケル粒子を実施例1と同条件で、粉体衝撃装置(前出)を用いて固着して導電性粒子を製造し、この導電性粒子を用いて実施例1と同様にして異方導電接着剤層付きFPCを作り、この抵抗値を測定したところ、後記する表2に示したとおりの結果が得られた。

【0026】実施例3

平均粒径が15μmのニッケル粒子の表面に、平均粒径が1.2μmのフェノール樹脂粒子を用いたほかは実施例1と同様にして導電性粒子および異方導電接着剤層付きFPCを作り、この抵抗値を測定したところ、後記する表2に示したとおりの結果が得られた。

【0027】実施例4

平均粒径が15μmのアクリル樹脂の表面にニッケルメッキ、またさらにその表面に金メッキを施し、この表面に平均粒径が1.2μmのフェノール樹脂の表面にニッケルメッキ、またさらにその表面に金メッキを行なったものを実施例1と同様にして導電性粒子および異方導電接着剤層付きFPCを作り、この抵抗値を測定したところ、後記する表2に示したとおりの結果が得られた。

【0028】実施例5

平均粒径が15μmであるニッケル粒子の表面に、平均粒径が1.2μmであるフェノール樹脂粒子の表面にニッケルメッキ、またさらにその表面に金メッキを施した粒子を実施例1と同様にして導電性粒子および異方導電接着剤層付きFPCを作り、この抵抗値を測定したところ、後記する表2に示したとおりの結果が得られた。

【0029】比較例1

平均粒径が15μmであるニッケル粒子のみを導電性粒子として用いたほかは実施例1と同様にして異方導電接着剤付きFPCを作り、この抵抗値を測定したところ、後記する表2に示したとおりの結果が得られた。

【0030】比較例2

平均粒径が15μmであるフェノール樹脂粒子の表面にニッケルメッキ、さらにその表面に金メッキを施した粒子のみを導電性粒子として、実施例1と同様にして異方導

電接着剤付きFPCを作り、この抵抗値を測定したところ、つぎの表2に示したとおりの結果が得られた。

*【0031】

*【表2】

項目 例No.	初 期		1000時間	
	ave.	max.	ave.	max.
実施例1	15.1	18.3	16.2	19.5
実施例2	15.5	18.9	18.7	20.1
実施例3	15.6	18.8	16.7	19.9
実施例4	15.3	18.6	16.3	19.9
実施例5	15.6	18.8	16.8	20.1
比較例1	30.1	49.8	178.9	405
比較例2	22.3	34.2	82.3	251

【0032】

【発明の効果】本発明は導電性粒子およびこれを用いた異方導電接着剤に関するものであり、前記したようにこの導電性粒子は粒径が相異なる有機高分子物質粒子および／または金属粒子の組合せ（ただし金属粒子同士の場合を除く）からなり、該粒径の大きいもの（A）と小さいもの（B）との径の比率が $(A/B) = (10/1) \sim (100/1)$ であり、かつAの表面にBが固着され、少なくとも有機高分子物質粒子表面に固着前および／または固着後に金属メッキが施されてなることを特徴とするものであり、この異方導電接着剤はこの導電性粒子を絶縁性接着剤中に分散させてなることを特徴とするものであるが、これを用いれば接触圧を高く保持しつつ、使用環境下での様々な動的ストレスが緩和されるので、高温、高湿などの厳しい条件下でも高い信頼性をもつ電子、電

気部分が提供されるという有利性が与えられる。

【図面の簡単な説明】

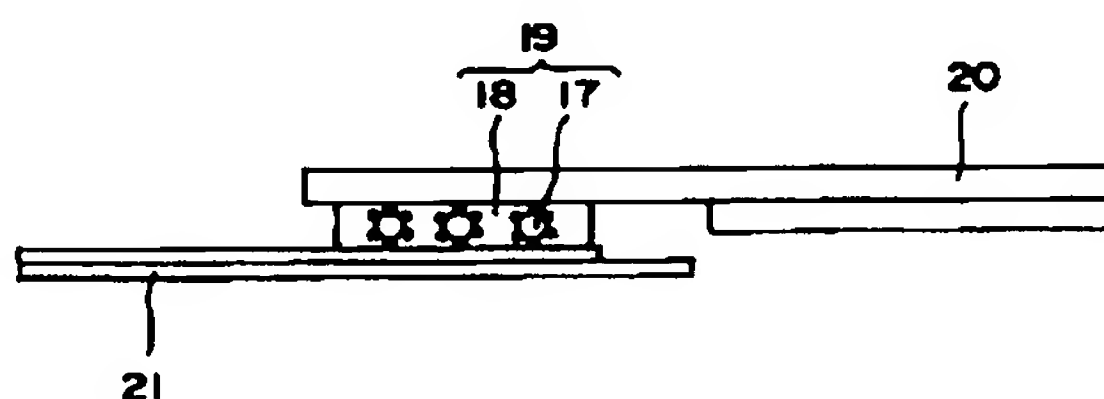
【図1】（a）～（e）は本発明の導電性粒子の異なる各種の態様の縦断面図を示したものである。

20 【図2】本発明の異方導電接着剤の使用の一例の縦断面図を示したものである。

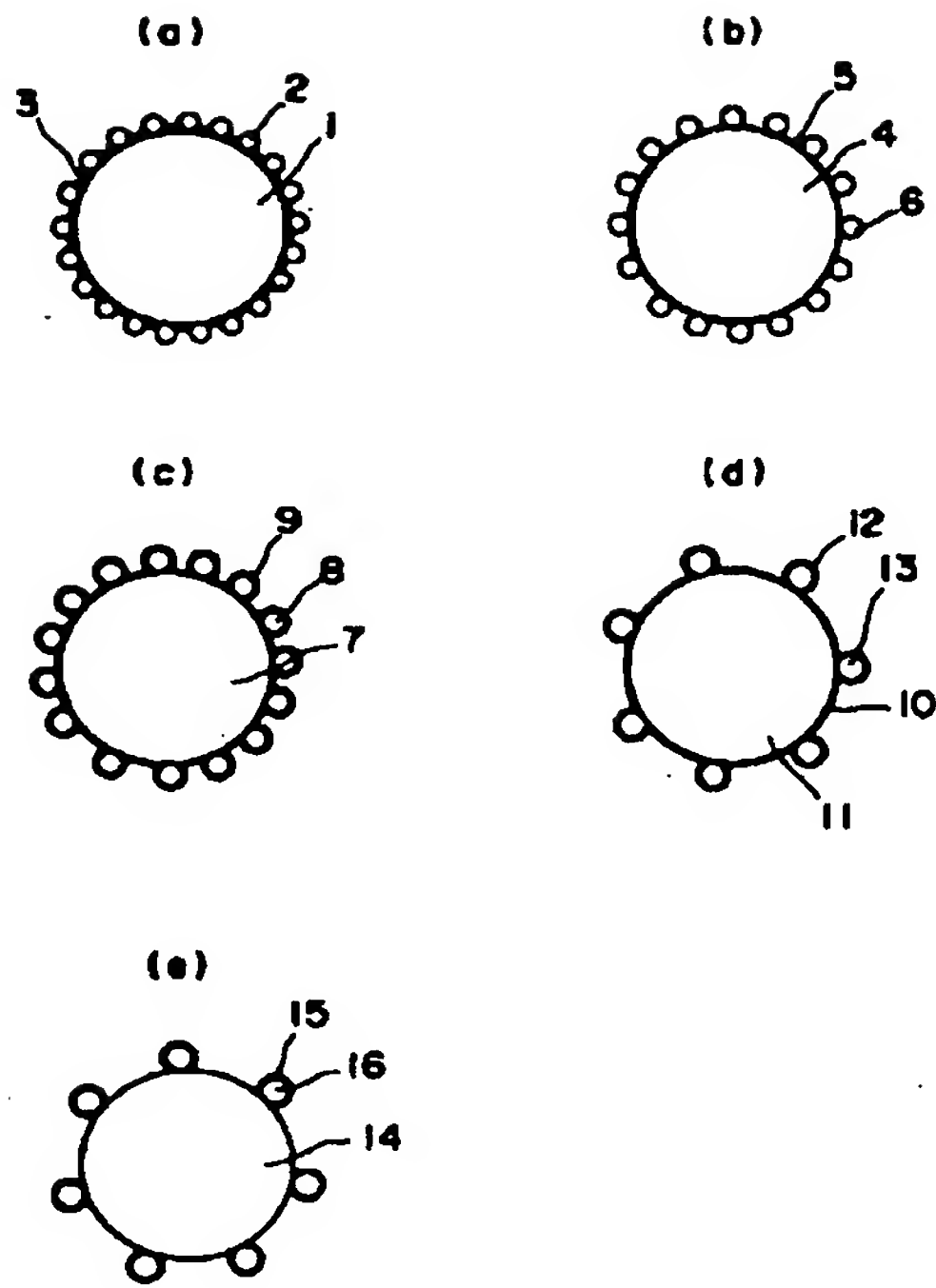
【符号の説明】

1, 2, 4, 8, 11, 13, 16…有機高分子物質粒子
6, 7, 14…金属粒子
3, 5, 9, 10, 12, 15…金属メッキ
17…導電性粒子
18…絶縁性接着剤
19…異方導電接着剤
20…ITOガラス基板
21…FPC

【図2】



【図1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)